



OPUR : Observatoire des Polluants URbains

ACTION N° R2.5
TRAITEMENT TERTIAIRE EN STATION
D'ÉPURATION - PROCÉDÉS D'OXYDATION
DES EAUX RÉSIDUAIRES URBAINES

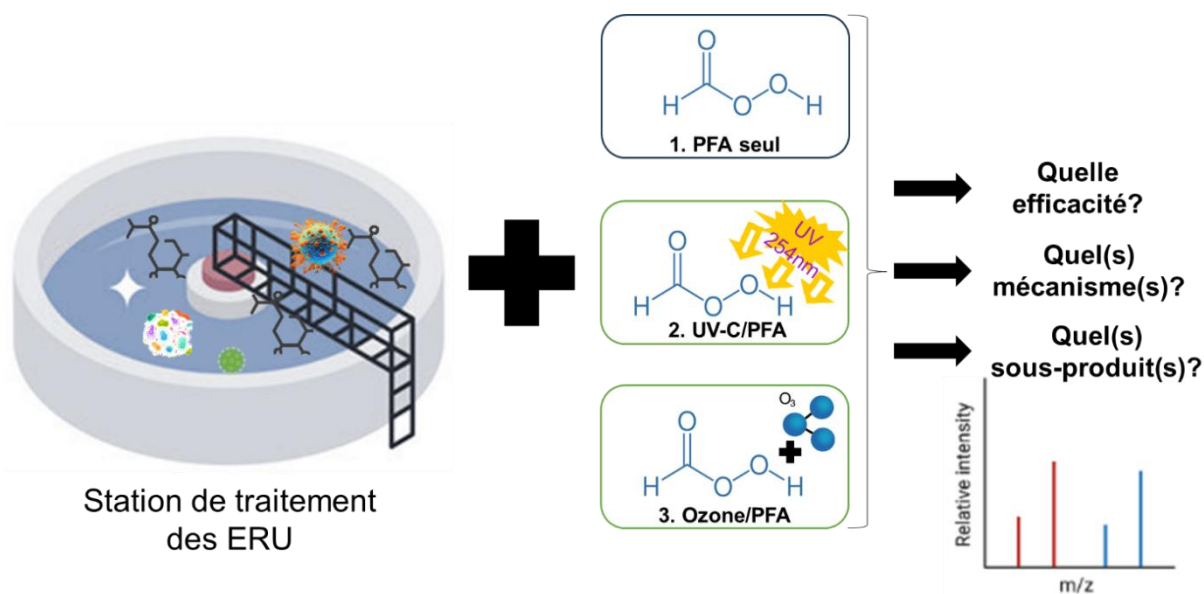
*Synthèse de la thèse de doctorat de Christelle Nabintu Kajoka**

**Etude réalisée au LEESU avec le concours financier des partenaires opérationnels d'OPUR (AESN, SIAAP, Mairie de Paris, CG93, CG94)*

Thèse de Christelle Nabintu Kajoka

Utilisation de l'acide performique en traitement des eaux résiduaires urbaines :

réactivité avec les micropolluants organiques
et stratégies d'intégration au sein de procédés d'oxydation avancée



Durée de la thèse : Octobre 2020 à décembre 2023

Soutenance de thèse : 20 décembre 2023

Encadrement : Ghassan Chebbo (directeur de thèse - Leesu), Julien Le Roux (co-encadrant - Leesu), Johnny Gasperi (co-encadrant - Université Gustave Eiffel), Stephan Brosillon (co-encadrant, Université de Montpellier)

Collaborateurs SIAAP : Vincent Rocher, Sabrina Guérin, Marcos Oliveira

I - Introduction

Cette thèse s'inscrit dans la phase 5 du programme « OPUR : Observatoire des Polluants Urbains » et a eu pour objectif d'améliorer la compréhension et l'élimination des micropolluants pharmaceutiques (résidus de médicaments) le long des filières de traitement des eaux résiduaires urbaines (ERU). L'élimination insuffisante de ces micropolluants (MPOs) pharmaceutiques par les stations d'épuration est la principale raison de leur présence dans les milieux aquatiques.

L'ajout d'une étape de traitement avancé aux stations d'épuration (STEU) conventionnelles est l'une des solutions possibles pour réduire les quantités de MPOs rejetées en rivière. De manière similaire, la désinfection des rejets de STEU est de plus en plus employée pour limiter la dispersion de microorganismes et pathogènes. En particulier, l'acide performique (PFA) est un désinfectant émergent employé pour améliorer la qualité des effluents rejetés en Seine en préparation des Jeux olympiques de 2024 à Paris.

Dans cette perspective, cette thèse (2020-2023) a évalué le potentiel du PFA pour l'élimination des MPOs présents dans les ERU. Elle s'inscrit dans le cadre du programme OPUR (Observatoire des Polluants Urbains en Ile-de-France), où le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) et le SIAAP, en partenariat avec l'Institut Européen des Membranes, le Laboratoire Eau et Environnement (LEE), étudient depuis 2008, le comportement et l'élimination des polluants prioritaires et d'autres substances émergentes par différents procédés (charbon actif et couplage charbon actif/ozonation) dans les STEU.

Cette thèse a ainsi eu comme premier objectif d'étudier la chimie du PFA et de comprendre ses mécanismes de réaction avec les constituants des eaux usées, en particulier les micropolluants organiques, et d'optimiser les conditions d'utilisation de ce désinfectant.

Une solution de PFA contient toujours une quantité non négligeable de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Un deuxième objectif a donc été d'évaluer comment valoriser ce résiduel d' H_2O_2 comme précurseur de radicaux par l'utilisation de différents procédés d'oxydation avancée.

Dans une première partie, diverses expérimentations ont été menées en laboratoire pour étudier la réactivité du PFA avec divers composés organiques et inorganiques, déterminer des constantes d'autodécomposition du PFA et les constantes de réaction des composés organiques avec le PFA. Le rôle du pH sur la spéciation du PFA et sur sa réactivité avec les micropolluants pharmaceutiques a été évalué, et certains mécanismes d'oxydation ont été élucidés. Les abattements de sept micropolluants pharmaceutiques ont ensuite été évalués dans les ERU (en matrice réelle).

Dans une deuxième partie, l'impact de la photolyse UV-C sur la décomposition du PFA et son influence sur la dégradation des micropolluants pharmaceutiques a été étudié, afin de déterminer si ce couplage pouvait améliorer la décomposition des composés pharmaceutiques. Les constantes cinétiques de réaction des composés pharmaceutiques avec le couplage UV-C/PFA ont été déterminées en solution pure, puis les abattements dans les ERU ont été comparés aux résultats obtenus avec le PFA seul dans la partie précédente. La contribution de différents radicaux (formés à partir de l' H_2O_2 ou du PFA) sur l'oxydation des micropolluants pharmaceutiques a été explorée, ainsi que l'influence de la matière organique dissoute.

Une troisième partie s'est intéressée à l'oxydation de 32 micropolluants par différents couplages (PFA, UV-C, ozone, H_2O_2 et les combinaisons de ces différents procédés) à travers une double approche : continue à l'échelle pilote et en batch à l'échelle laboratoire. Certains sous-produits d'oxydation ont été recherchés.

Partie 1 – Réactivité de l'acide performique avec les composés organiques et inorganiques : cinétiques d'oxydation et mécanismes réactionnels

Introduction et objectifs

Les peracides organiques (acide performique - PFA - et acide peracétique - PAA) sont de plus en plus utilisés pour la désinfection des eaux résiduaires urbaines (ERU) du fait de leur bonne efficacité vis-à-vis d'un nombre important de microorganismes (Campo et al., 2020; Gehr et al., 2009; Karpova et al., 2013) de leur facilité de mise en oeuvre (Kitis, 2004), et de la faible formation de sous-produits de désinfection en comparaison des désinfectants conventionnels tels que le chlore ou l'ozone (Guzzella et al., 2004; Karpova et al., 2013; Luukkonen et al., 2015).

Du fait de son instabilité, le PFA n'est pas disponible commercialement et doit être produit *in situ* par la réaction (Eq. 1) entre le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et l'acide formique (FA), qui peut être catalysée par un acide fort tel que l'acide sulfurique (Santacesaria et al., 2017). La solution qui en résulte est un mélange contenant tous les composés impliqués dans la réaction (eau, FA, PFA et H₂O₂).



En plus de ses propriétés désinfectantes, le PFA est un oxydant dont le potentiel d'oxydation (1.537 V/Standard Hydrogen Electrode, SHE) est plus élevé que celui du chlore ou de l'H₂O₂, mais plus faible que celui de l'ozone (Zhang et al., 2018). La réactivité du PFA vis-à-vis des composés organiques et inorganiques est cependant peu documentée, quelques études ayant démontré un abattement très limité voire nul de produits pharmaceutiques ou de composés organiques comme le bisphénol A ou des hormones (Gagnon et al., 2008; Luukkonen et al., 2015; Ragazzo et al., 2020).

Le but de cette étude était donc de mieux comprendre la réactivité du PFA et son potentiel d'oxydation vis-à-vis de composés organiques comprenant divers groupements fonctionnels. Plus spécifiquement, les objectifs étaient les suivants :

- 1) examiner la consommation du PFA par divers composés organiques et inorganiques en solution pure ;
- 2) déterminer les constantes cinétiques de décomposition de composés organiques modèles et de produits pharmaceutiques par le PFA ;
- 3) évaluer les facteurs pouvant influencer les cinétiques de réaction (matrice des ERU, pH) ;
- 4) identifier les produits de transformation des composés réactifs et déterminer les mécanismes réactionnels.

Matériel et méthodes

Une partie importante du travail de thèse a consisté à développer les méthodes analytiques pour déterminer avec précision les concentrations en PFA et résiduel d'H₂O₂ dans les

solutions mères concentrées préparées en laboratoire et sur pilote, puis les concentrations faibles en oxydants utilisées lors des expériences cinétiques. Les fortes concentrations ($> 10 \text{ mg.L}^{-1}$) ont été mesurées par la méthode iodométrique (Rocher and Azimi, 2021), en conditions acides (H_2SO_4 , 1 M) avec ajout dans un premier temps de KMnO_4 pour réagir avec l' H_2O_2 , puis dosage de la concentration en peracides (PFA ou PAA) à l'aide de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en présence d'un excès de KI (Figure 1).

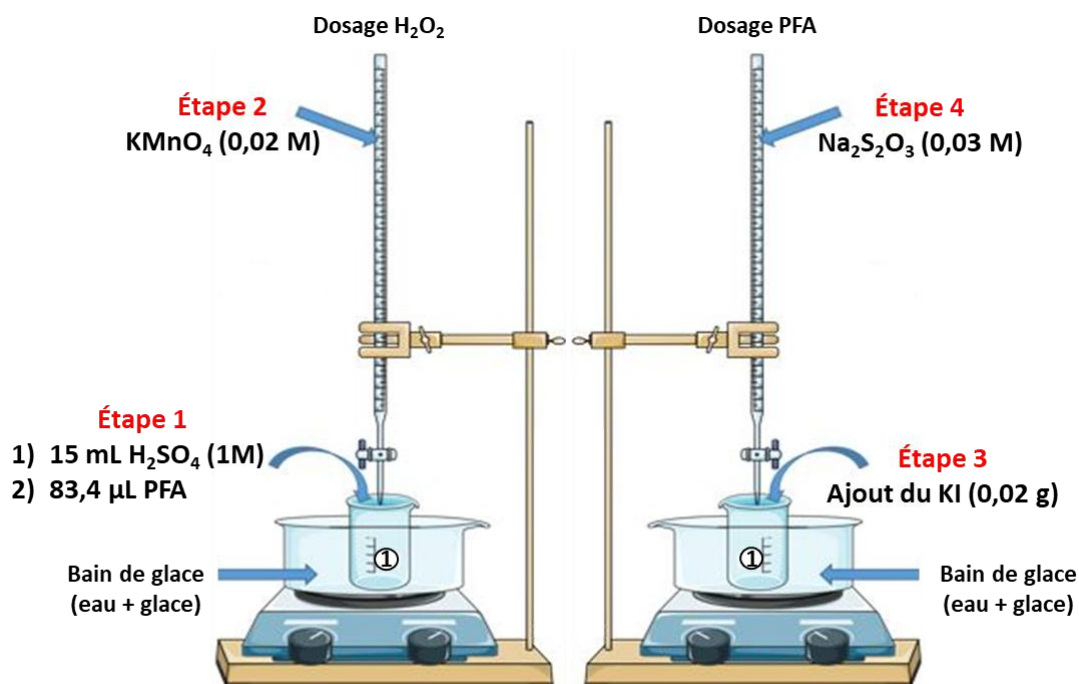


Figure 1 : Dosage de la solution d'acide performique par la méthode iodométrique.

Les concentrations faibles en PFA ou PAA ($< 10 \text{ mg.L}^{-1}$) ont été quantifiées à l'aide de la méthode colorimétrique utilisant le sulfate anhydre de N, N-diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD). Le PFA ou le PAA sont réduits en présence d'un excès de KI et d'une solution tampon phosphate, et le diiode produit réagit avec la DPD pour former un complexe qui est mesuré par spectrophotométrie UV-visible (Figure 2).

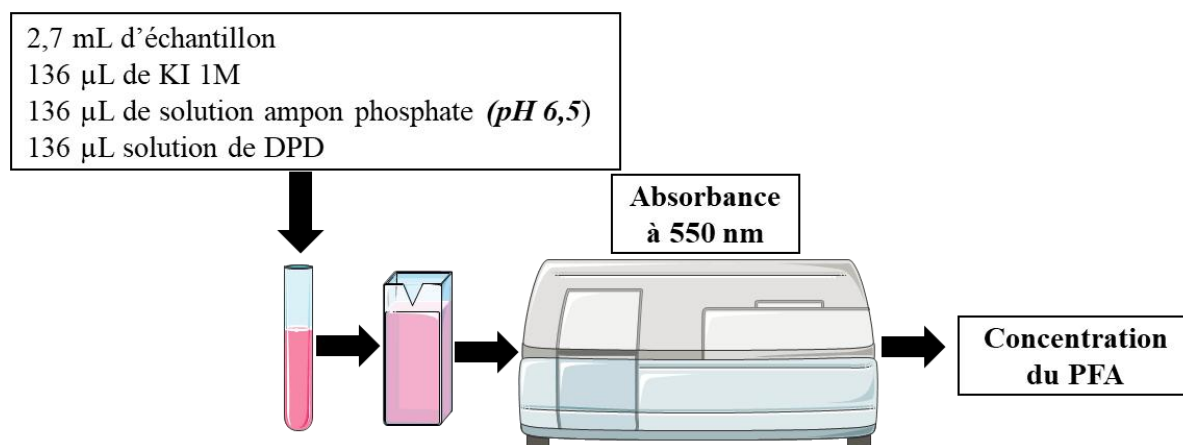


Figure 2 : Dosage de la solution d'acide performique par la méthode iodométrique.

Les paramètres conventionnels de qualité des ERU ont été analysés par le laboratoire accrédité COFRAC de la Direction Innovation et Environnement du SIAAP. Les composés organiques dont les cinétiques ont été déterminées ont été quantifiés par chromatographie liquide à haute performance couplée à une détection par barrette de diodes (HPLC-DAD). Les micropolluants pharmaceutiques (comprenant quatre antalgiques, 11 antibiotiques, deux antidépresseurs, deux antiépileptiques, deux antihypertenseurs, un antihistaminique, un anesthésique, un bêtabloquant, un neuroleptique, un psychotrope, un diurétique, un hormone, un produit de contraste, un herbicide et deux insecticides) ainsi que 10 produits de transformation (PTs) ont été analysés et quantifiés au Leesu et à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA, Lyon) par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/MS). Pour l'identification de produits de transformation, des analyses non ciblées ont été réalisées au Leesu en utilisant la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS), à l'aide d'une chromatographie couplée à la mobilité ionique et à la spectrométrie de masse à temps de vol (UPLC-IMS-QTOF). Les échantillons ont été préparés au préalable par extraction sur phase solide multiphasique (Huynh, 2022).

Résultats et discussion

Dans un premier temps, les cinétiques d'autodécomposition du PFA à différents pH ont été déterminées en solution pure pour caractériser la stabilité du PFA en absence de composé organique. Le PFA montre une relative stabilité à pH acide (< 5) et se décompose beaucoup plus rapidement à pH neutre et basique (Figure 3). Toutes les cinétiques sont de premier ordre par rapport à la concentration en PFA.

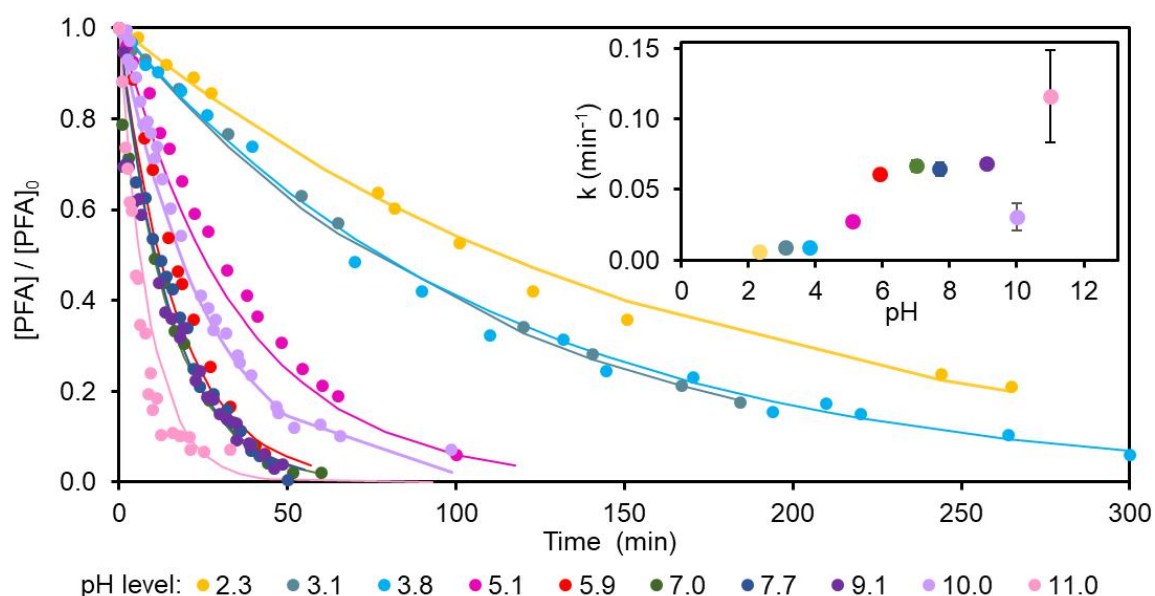


Figure 3. Cinétiques d'autodécomposition du PFA à différents pH (en solution tampon phosphate 10 mM sauf à pH 3,8 représentant l'autodécomposition du PFA en eau ultrapure sans contrôle du pH). $[PFA]_0 = 1.8 \pm 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ ($29 \mu\text{M}$).

La réactivité du PFA a ensuite été étudiée avec différents composés inorganiques et organiques en examinant la consommation du PFA après 10 min de contact. Parmi les 7 ions inorganiques étudiés (i.e., ammonium, nitrite, bromure, iodure, chlorure, Fe(II) et phosphate),

seul les ions iodure montrent une consommation (complète) du PFA, d'où leur utilisation pour l'analyse du PFA (méthode iodométrique, cf Figure 1 et Figure 2). Parmi les 9 acides aminés étudiés, seules la cystéine, la méthionine et dans une moindre mesure le tryptophane ont montré une consommation significative du PFA (consommation complète dans le cas de la cystéine) (Figure 4). Le PFA a montré une réactivité avec 9 composés organiques modèles: le résorcinol, l'hydroquinone, le benzenethiol, le 3-mercaptophenol, le 4-aminophenol, le thiophene, la morpholine, l'aniline and le phenol. La réactivité de ces composés organiques augmente avec la présence d'hétéroatomes soufrés (ex. thiophene) ou l'addition d'un groupement hydroxyle (-OH) supplémentaire (ex. résorcinol). La présence d'un groupement thiol (-SH) est aussi un facteur important de consommation du PFA (ex. benzenethiol). Les composés pharmaceutiques étudiés ont montré des comportements similaires, avec de plus fortes réactivités pour les composés comprenant des groupements amine ou sulfure (ex. ranitidine, amoxicilline, lidocaïne). La forte réactivité de la lidocaïne avec le PFA a été démontrée dans une étude précédente dans les rejets de la station d'épuration de Seine Centre (SIAAP) (Nihemaiti et al., 2022).

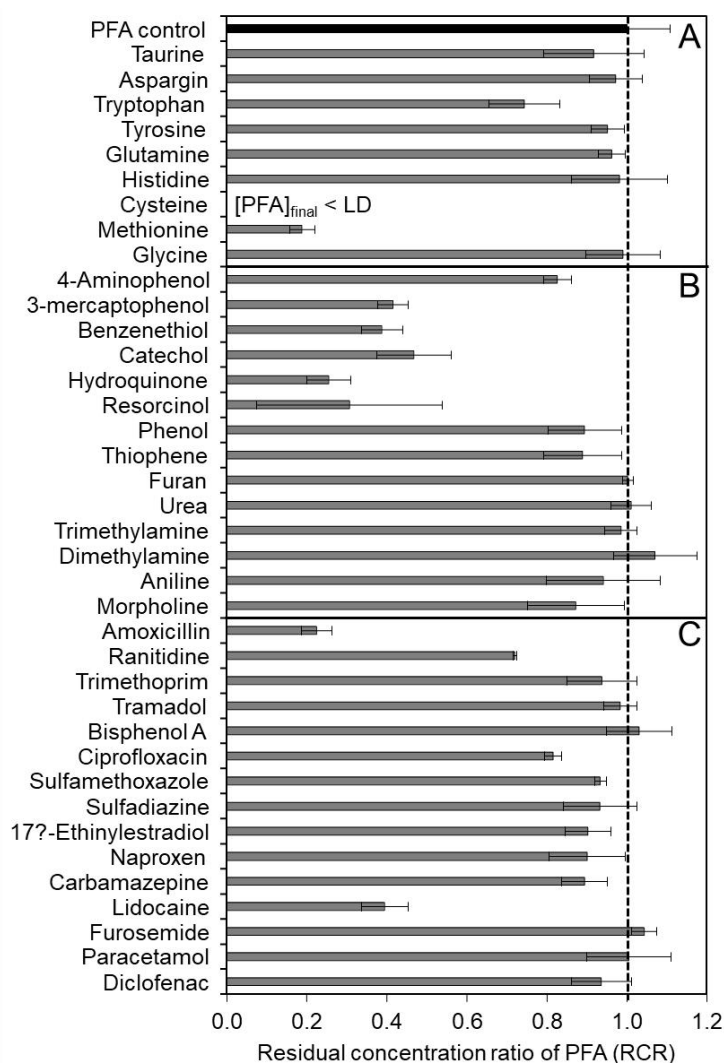
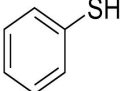
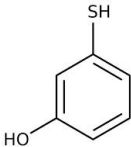
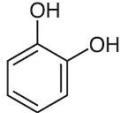

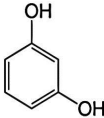
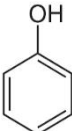
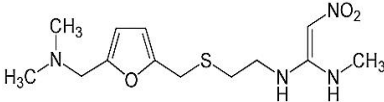
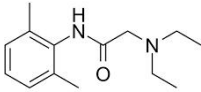
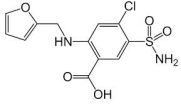
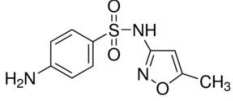
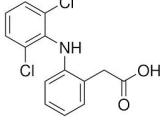
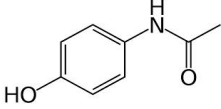
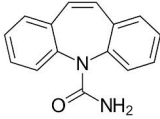


Figure 4. Consommation relative du PFA par les acides aminés (A), composés organiques modèles (B) et composés pharmaceutiques (C) à pH 7.0, 20.0 ± 1.0°C et 10 min de temps de contact.

Certains composés organiques montrant une certaine consommation du PFA ont ensuite été sélectionnés pour déterminer leur cinétique de décomposition. Le PFA décompose entièrement le benzenethiol et le 3-mercaptophenol en moins d'une minute, confirmant la forte réactivité des groupements sulfurés (-SH). Les constantes cinétiques des différents benzenediols ont montré de claires différences en fonction de la place des groupements -OH, la position en ortho (catechol) augmentant significativement la réactivité du composé par rapport à la position para (hydroquinone) (Tableau 1). Les constantes cinétiques sont d'ordre 2 par rapport aux concentrations en PFA et en composé organique. Comme observé pour les consommations de PFA, les cinétiques les plus rapides sont constatées pour les composés pharmaceutiques comprenant des groupements sulfure et des amines déprotonées (ranitidine, lidocaïne). La ranitidine contient à la fois un groupement amine et un groupement sulfuré (thioether), et montre donc une réactivité très importante (dégradation complète en moins de 30s).

Tableau 1. Constantes cinétiques apparentes d'ordre 2 (k_{app} , $M^{-1}.s^{-1}$) de composés organiques modèles et de composés pharmaceutiques avec le PFA.

Composé	Structure	k_{PFA} ($M^{-1}.s^{-1}$)
Benzenethiol		$> 2 \times 10^2$
3-mercaptophenol		$> 2 \times 10^2$
Catechol		3.04 ± 0.06
Hydroquinone		0.80 ± 0.21
Resorcinol		0.10 ± 0.02
Phenol		0.04 ± 0.01

Ranitidine		$> 2 \times 10^3$
lidocaïne		2.24 ± 0.14
Furosemide		0.41 ± 0.18
Sulfamethoxazole		0.14 ± 0.02
diclofénac		0.13 ± 0.03
Acetaminophen		0.11 ± 0.02
Carbamazepine		$7.15 \pm 0.97 \times 10^{-3}$

L'influence du pH sur les cinétiques de la lidocaïne et du diclofénac a été déterminée, les résultats indiquant un rôle crucial de la forme déprotonée du PFA (PFA⁻ à pH > 7.1) avec des constantes cinétiques plus importantes à pH basique. La spéciation des composés pourrait aussi influencer la réaction, mais il faudrait le confirmer avec d'autres molécules présentant des pKa différents. Le pouvoir oxydant plus important du PFA à pH basique requiert de plus amples investigations du fait de sa plus forte autodécomposition dans ces conditions.

En présence de matière organique d'effluent d'eaux usées traitées, les abattements mesurés pour 7 composés pharmaceutiques suivent l'ordre de réactivité constaté en solution pure, avec un fort abattement de la ranitidine (jusqu'à > 80% pour une dose de PFA > 5 mg/L). Même après une heure de réaction, les composés étudiés montrent un abattement relativement faible (< 35%) même pour les composés les plus réactifs tels que la lidocaïne ou le furosémide. Ceci met en exergue le rôle des matières en suspension, de la matière organique ou encore d'autres espèces comme les métaux de transition pouvant potentiellement consommer le PFA (e.g., Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) et pouvant donc entrer en compétition avec l'élimination des composés organiques.

Quelques produits de transformation de la ranitidine, du sulfaméthoxazole, de la lidocaïne et du furosémide ont été identifiés par HRMS, mettant en évidence la réactivité des groupements sulfure ou amine par la présence d'atomes d'oxygènes fixés sur ces groupements. La plupart

des composés détectés montrent une faible transformation de la molécule initiale (addition d'un à trois atomes d'oxygène), même pour les composés les plus réactifs (ranitidine), permettant de supposer une faible minéralisation des composés. En considérant la très forte sélectivité du PFA vis-à-vis de composés spécifiques contenant des groupements sulfurés, ces résultats suggèrent que la formation de sous-produits par le PFA est très limitée en comparaison d'autres procédés d'oxydation. L'identification de sous-produits de type N-oxyde (lidocaïne N-oxyde) indique cependant une réactivité de même nature que celle de l'ozone, avec lequel cette famille de sous-produits relativement persistants a été constatée (Bourgin et al., 2018; Liu et al., 2022). Certaines études semblent indiquer que ces produits sont génotoxique et potentiellement cancérigènes (Chen and Zhang, 2013; Zou et al., 2009), mais leur nombre et quantité réelle après désinfection au PFA devraient être estimés pour déterminer leurs potentiels impacts.

Finalement, le PFA apparaît comme un oxydant peu efficace pour l'élimination des micropolluants organiques. Améliorer les rendements d'élimination des composés organiques nécessite donc d'activer le PFA (et l' H_2O_2 présent dans la solution), par exemple par irradiation UV ou l'introduction de métaux de transition, pour former des espèces radicalaires plus réactives.

Partie 2 – Elimination de produits pharmaceutiques par oxydation avancée avec le couplage UV-C/acide performique : cinétiques et identification d'espèces réactives

Introduction et objectifs

L'acide performique (PFA), connu pour ses propriétés désinfectantes dans le traitement des eaux usées (ERU), a attiré une attention croissante en raison de sa grande capacité à éliminer divers micro-organismes. En raison de sa capacité d'oxydation limitée envers les micropolluants dans les ERU (Partie 1), cette étude explore l'activation du PFA par photolyse UV-C pour étudier la cinétique de dégradation de six médicaments (lidocaïne, furosémide, sulfaméthoxazole, diclofénac, acétaminophène et carbamazépine). Leur réactivité avec le PFA seul a été déterminée précédemment, et les molécules présentant des groupements sulfure (thiol ou thioether) ou des amines déprotonées présentaient les plus fortes réactivités tandis que les autres molécules étaient récalcitrantes (Partie 1). Le PFA peut être activé pour générer des espèces radicalaires réactives, comme cela a été démontré pour l'acide peracétique (PAA), soit par irradiation UV-C (Xiuwei Ao et al., 2021; Cai et al., 2017; Hollman et al., 2020) soit avec certains métaux comme le cobalt (Kim et al., 2020) ou le Fe(II) (Kim et al., 2019).

En raison de la manière dont il est préparé, le PFA contient toujours une quantité de H_2O_2 (~ 19,5%). Il est donc possible d'appliquer une irradiation UV-C à la solution afin de générer des radicaux hydroxyle à partir de cette concentration d' H_2O_2 . Le système UV-C/PFA peut également potentiellement générer des radicaux peroxyes directement à partir du PFA. La contribution de l' H_2O_2 et des radicaux hydroxyle associés lors de ce type de traitement doit donc être estimée pour déterminer l'effet du PFA lui-même et des radicaux associés.

Par conséquent, l'objectif de cette partie a été d'étudier pour la première fois la réactivité des médicaments avec le PFA couplé à la photolyse UV-C. Plus spécifiquement, l'étude visait à :

- 1) évaluer la photolyse du PFA, les espèces réactives produites et le rôle de la concentration résiduelle de H_2O_2 dans la production de ces espèces réactives,
- 2) déterminer les constantes cinétiques de dégradation de six médicaments oxydés sous UV-C/PFA en solution pure tamponnée,
- 3) identifier les éventuelles espèces radicalaires organiques produites et évaluer leurs contributions spécifiques à l'élimination des produits pharmaceutiques,
- 4) déterminer l'impact du pH initial sur les cinétiques et mécanismes de réaction de la lidocaïne et du diclofénac,
- 5) étudier les rendements d'élimination des médicaments dans les effluents d'ERU par UV-C/PFA.

Matériel et méthodes

Les expériences de photolyse UV-C ainsi que d'autres POA basés sur la photolyse UV-C (y compris UV-C/PFA, UV-C/PAA et UV-C/ H_2O_2) ont été réalisées à l'aide d'un appareil à faisceau quasi-collimaté (fabriqué au laboratoire), équipé de trois lampes à vapeur de mercure

basse pression de 16 W chacune émettant la lumière à une longueur d'onde monochromatique de 254 nm. Les valeurs de l'intensité lumineuse du faisceau UV sont régulièrement mesurées par actinométrie en utilisant l'atrazine et ont été comprises entre 0,32 et 0,50 mW/m².

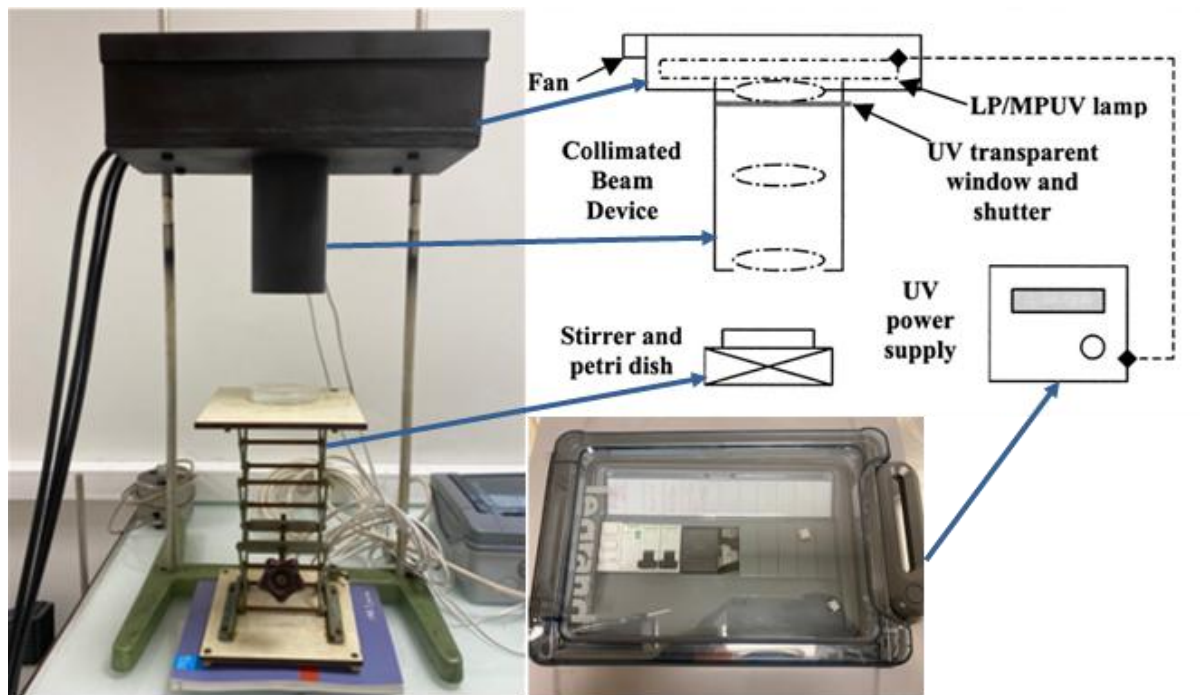


Figure 5 : Dispositif expérimental de photolyse UV-C.

Résultats

Afin de déterminer les conditions optimales d'oxydation par le système UV-C/PFA, les cinétiques de photolyse UV-C du PFA et du PAA ont dans un premier temps été déterminées à différents pHs (Figure 5). Les constantes de décomposition obtenues pour le PFA étaient environ 10 fois plus élevées que celles obtenues en absence d'irradiation UV (Partie 1). Pour le PAA, la constante à pH 5.9 était sensiblement la même que la constante d'autodécomposition au même pH, tandis que les décompositions à pH 7.1 et 7.7 montraient une contribution proche de la photolyse et de l'autodécomposition. Pour le PFA et le PAA, la photolyse était plus rapide à pH neutre/basique qu'à pH acide, ce qui pourrait être dû à une interaction entre les ions hydroxyde et les radicaux hydroxyle.

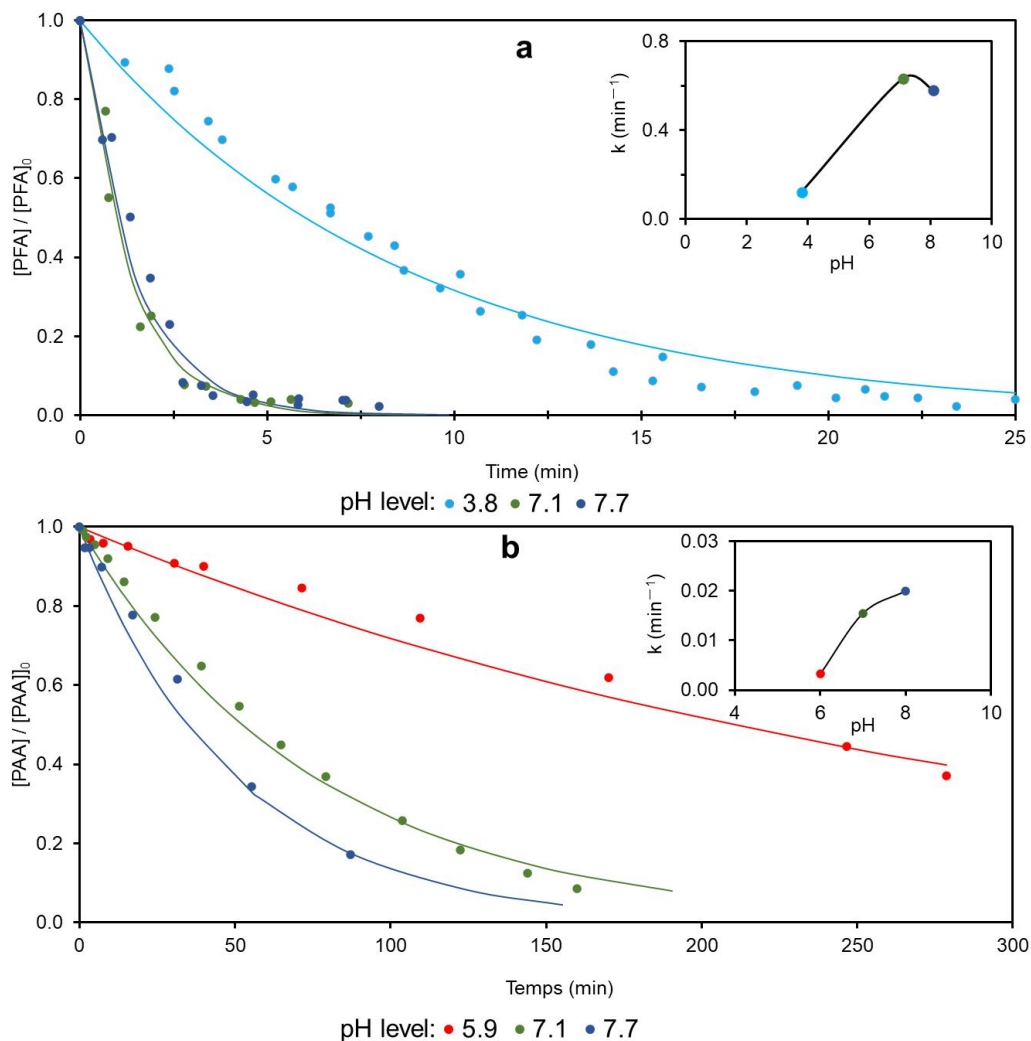


Figure 6. Décomposition par photolyse UV-C du PFA (a) et du PAA (b) en solution tampon phosphate 10 mM à différents pHs et à pH libre dans l'eau ultrapure (pH 3,8 pour le PFA et pH 5,9 pour le PAA).

La formation de radicaux hydroxyles a été confirmée par des expérimentations mettant en jeu le pCBA comme composé sonde. Les expériences en présence de PFA uniquement (sans irradiation UV) ont toutefois démontré qu'aucun radical hydroxyle n'est présent dans les solutions de PFA, contrairement aux allégations souvent mentionnées dans la littérature scientifique (attribuant le mécanisme de désinfection du PFA à la production d'espèces radicalaires). En présence de rayonnements UVs, la décomposition du pCBA est en grande majorité attribuable à la proportion d' H_2O_2 présente dans les solutions, et donc à la production de radicaux hydroxyles.

Les cinétiques de dégradation de six molécules pharmaceutiques (lidocaïne, furosemide, sulfaméthoxazole, diclofénac, paracétamol, carbamazépine) par le procédé UV-C/PFA ont été ensuite déterminées. La dégradation de toutes les molécules a été améliorée par rapport à l'oxydation par le PFA seul (constantes déterminées dans la partie 1). Les cinétiques sont de premier ordre et la plupart des molécules étudiées atteignent des rendements d'élimination

supérieurs à 80% en 5 minutes. La carbamazépine est la plus récalcitrante (4% d'élimination en 5 min). Les constantes cinétiques obtenues sont de 20 à 170 fois plus grandes qu'avec le PFA seul, sauf pour la lidocaïne qui était déjà très réactive avec le PFA (l'ajout de l'irradiation UV menant à la décomposition du PFA et donc à une dégradation totale de seulement 1,2 fois celle avec le PFA seul). Des expériences de contrôle avec UV-C/H₂O₂ et UV-C seul ont été réalisées pour déterminer la contribution des radicaux hydroxyle et de la photolyse UV-C directe dans les constantes de dégradation. Les constantes obtenues sont supérieures à celles du procédé UV-C/H₂O₂, ce qui indique une contribution d'espèces réactives supplémentaires, sauf pour la carbamazépine et le diclofénac. Le furosemide apparaît comme particulièrement réactif avec ces espèces supplémentaires, ce qui démontre une certaine sélectivité de ces espèces en comparaison des radicaux hydroxyles, connus pour leur faible sélectivité. Pour certains composés (diclofénac, sulfaméthoxazole et furosemide), la constante de dégradation par photolyse UV-C directe est du même ordre de grandeur que celle liée aux radicaux hydroxyles produits par UV-C/H₂O₂. Ces résultats montrent donc la complexité des réactions et espèces mises en jeu dans le procédé UV-C/PFA, avec des contributions potentielles du PFA, de la photolyse UV-C directe, des radicaux hydroxyles produits à partir d'H₂O₂, et d'autres espèces réactives produites à partir du PFA ou de la solution, et avec des réactivités différenciées suivant les molécules étudiées.

Des mesures par résonance paramagnétique électronique ont été réalisées pour déterminer la nature des espèces réactives produites, confirmant la formation de radicaux hydroxyles mais aussi mettant en évidence la formation de radicaux peroxydes (HCOO• et HCOOO•) mais aussi d'oxygène singulet (¹O₂).

Des cinétiques de dégradation supplémentaires ont été réalisées sur trois molécules (lidocaïne, diclofénac, paracétamol) en présence d'agents de suppression des espèces radicalaires (tert-butanol pour les radicaux hydroxyles, et méthanol pour les radicaux hydroxyles et organiques R-O• à la fois). Le tert-butanol a très peu réduit la réactivité du paracétamol et a eu plus d'effet sur la réactivité de la lidocaïne et du diclofénac, démontrant l'effet des radicaux hydroxyles sur leur dégradation (Figure 6). Le méthanol a eu plus d'effet encore que le tert-butanol, démontrant le rôle supplémentaire des radicaux organiques tels que HCOO• et HCOOO•. Les contributions des différentes espèces étaient variables selon les molécules considérées : le PFA seul participe à 86% à la dégradation de la lidocaïne, le diclofénac est majoritairement dégradé par la photolyse directe (60%) et dans une moindre mesure par les radicaux hydroxyles (40%), et enfin le paracétamol est dégradé majoritairement (à 50%) par les radicaux organiques.

L'effet du pH a été étudié sur ces mécanismes de dégradation par UV-C/PFA, avec des tendances similaires à celles observées avec le PFA seul. La dégradation de la lidocaïne est plus importante à pH neutre et basique qu'à pH acide, et celle du diclofénac plus importante à pH neutre qu'à pH acide ou basique. Des produits de transformation de ces molécules ont été identifiés par HRMS, démontrant l'ajout d'atomes d'oxygène sur les groupements réactifs et une dégradation plus importante avec le procédé UV-C/PFA qu'avec le PFA du fait de l'observation de sous-produits de plus faible poids moléculaire.

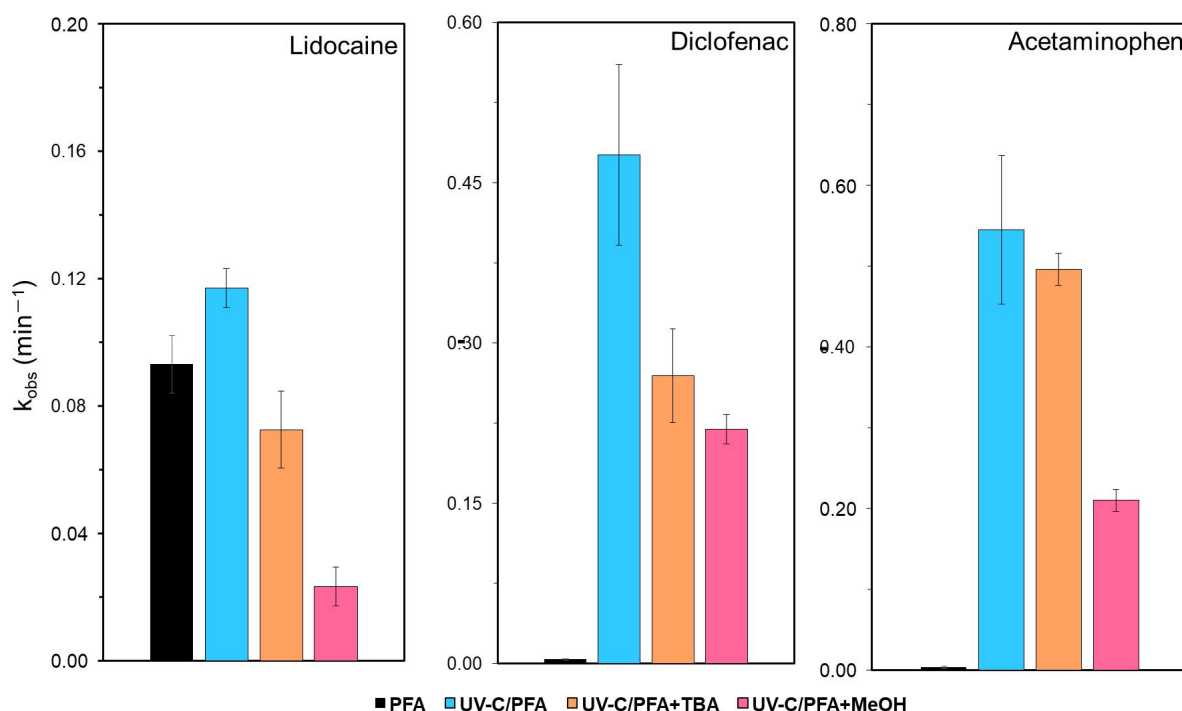


Figure 7. Contributions de la photolyse UV-C, des radicaux OH^\bullet , et d'autres espèces radicalaires à la dégradation de la lidocaïne, du diclofénac et du paracétamol par le procédé UV-C/PFA, obtenues par piégeage des espèces radicalaires par le tert-butanol (TBA) et le méthanol (MeOH).

En présence de matrice d'effluent traité d'eau usée, les réactivités observées pour les différentes molécules avec le procédé UV-C/PFA sont supérieures à celles du PFA seul, mais se trouvent considérablement réduites par rapport aux réactivités constatées en solution pure, du fait d'interactions entre les espèces oxydantes et les constituants de la matrice (matière organique, particules, sels dissous, espèces métalliques...). Les rendements d'élimination obtenus après 60 min de réaction se situent entre 10% pour la carbamazépine et 76% pour le diclofénac.

Partie 3 – Elimination de produits pharmaceutiques dans les eaux usées par procédés d'oxydation avancée en couplage avec le PFA à l'échelle laboratoire et pilote

Introduction et objectifs

Ces dernières années, l'élimination des micropolluants organiques en fin de filière de traitement des ERU est montée en puissance, notamment avec les réglementations suisses (Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014) ou dans certaines régions allemandes. L'oxydation chimique est un des procédés employés à cet effet, et plusieurs STEU ont déjà implémenté des traitements avancés par oxydation, notamment par ozonation (Margot et al., 2013; Bourgin et al., 2018). L'ozone est un oxydant couramment utilisé pour la désinfection et l'élimination des micropolluants, notamment dans les eaux potables, mais il peut réagir avec les composés organiques et inorganiques pour former des produits de dégradation tels que les bromates, les N-oxides (Kharel et al., 2020) ou les sulfoxides (Zhang et al., 2021). L'acide performique (PFA) est de plus en plus utilisé comme oxydant/désinfectant alternatif du fait de sa faible formation de sous-produits et de son efficacité sur un nombre important de microorganismes (Campo et al., 2020; Gehr et al., 2009; Karpova et al., 2013).

Dans les parties précédentes, il a été montré que le PFA est très sélectif vis-à-vis des composés sulfurés ou contenant des amines déprotonées (ranitidine, lidocaine, furosémide), avec des rendements d'élimination pouvant atteindre 99%, mais reste peu réactif avec les autres composés organiques (rendements < 20%), même à des concentrations élevées en PFA. En couplage avec la photolyse UV-C, les rendements d'élimination sont sensiblement améliorés, du fait de la formation d'espèces réactives (radicaux OH[•] et peroxydes, mais aussi oxygène singulet).

Le couplage de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène (procédé peroxone : O₃/H₂O₂) est également employé comme procédé d'oxydation avancé (POA) en traitement des eaux (von Sonntag and von Gunten, 2012), et permet de cibler des composés organiques résistant à l'ozone seul. Les solutions de PFA contenant une quantité importante d'H₂O₂, un procédé d'oxydation avancée ozone/PFA (avec en arrière plan la réaction ozone/H₂O₂) peut donc être envisagé.

La dernière partie de la thèse s'est donc intéressée à l'élimination de composés pharmaceutiques par le PFA seul et en couplage avec la photolyse UV-C et l'ozone, à l'échelle laboratoire et pilote. Des expériences de contrôle ont été réalisées avec l'UV-C, l'H₂O₂ et l'ozone seuls. Une trentaine de molécules pharmaceutiques ont été étudiées, par ajout dans l'effluent traité d'eau usée de la station Seine Centre pour pouvoir quantifier correctement les rendements d'élimination.

La formation de produits de dégradation indésirables a été suivie pour chacun des procédés : les bromates et les nitrosamines peuvent en effet être formés par oxydation des eaux usées, en particulier avec l'ozone (von Sonntag and von Gunten, 2012). 10 produits de transformation des molécules étudiées ont aussi été quantifiés, et des analyses non-ciblées par HRMS ont été réalisées pour identifier de potentiels sous-produits supplémentaires.

Matériel et méthodes

Pour les expériences à l'échelle laboratoire, les effluents d'ERU traités ont été collectés à la STEU Seine Amont (Valenton, France), puis filtrés en laboratoire sur filtres GF/F de porosité 0,7 μm (Whatman). Des expériences d'oxydation en batch ont été menées sur l'effluent d'ERU réel sans ajustement du pH. L'effluent a été dopé avec 32 composés pharmaceutiques à une concentration individuelle de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en plus de leur concentration initiale, puis soumis à une oxydation par différentes concentrations de PFA ou par des POA (UV-C/PFA ou ozone/PFA). Les 32 composés pharmaceutiques ont été dopés dans l'ERU pour permettre leur détection après oxydation et le calcul de leur élimination, et également pour limiter au maximum la variation de la concentration initiale des MPOs.

Sous agitation constante, un volume précis de la solution mère de PFA est ajouté à l'échantillon pour obtenir cinq concentrations différentes de PFA (1, 2, 5, 10 et 100 mg.L^{-1}). Pour les POA, le PFA (10 mg.L^{-1}) a été couplé soit avec l'UV-C soit avec l'ozone à différentes concentrations (0,5 ; 2 ; 3 et 6 mg.L^{-1} correspondant à 0,06-0,25-0,37-0,74 gO_3/gCOD). Une expérimentation témoin avec l'ozone seul à 1,5 mg.L^{-1} correspondant à 0,19 gO_3/gCOD a été réalisée. Après 1 h de réaction, un excès de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a été ajouté (2 mL de solution à 1M dans 500mL d'échantillon d'ERU) pour stopper la réaction avant extraction et analyse. Toutes ces expériences ont été réalisées au moins en duplicata.

A l'échelle pilote, trois doses (2, 5, 10 mg.L^{-1}) de PFA et d' H_2O_2 ont été testées, ainsi que quatre doses d'ozone spécifiques (normalisées par rapport à la concentration du COD). Toutes les doses ont été testées en présence et en l'absence de photolyse UV-C. Ces doses de PFA et H_2O_2 ont été sélectionnées en se basant sur les travaux préliminaires réalisés en laboratoire (parties 1 et 2), qui ont démontré qu'en-dessous de 2 mg.L^{-1} de PFA, les cinétiques d'oxydation des MPOs n'étaient pas observables. Cependant, des faibles doses de PFA (0,2, 0,5 et 0,8 mg.L^{-1}) ont également été testées pour évaluer l'effet de la photolyse UV-C sur les molécules de réactivité intermédiaire.

Le pilote (Figure 8) se compose de deux colonnes cylindriques en acier inoxydable de 100 cm de hauteur, 25 cm de diamètre et de volume utile 53,78 L. La première colonne (colonne de transfert) met en contact l'eau à traiter avec un gaz injecté à travers un fritté poreux situé en bas de colonne. Une deuxième colonne (colonne de contact), est installée après la première colonne et permet d'augmenter le temps de contact et de décomposer l'ozone dissous résiduel. L'eau nitrifiée est introduite en haut de colonne de transfert avec un fonctionnement à contre-courant du gaz pour favoriser une bonne diffusion. Deux points d'injection sont présents en amont de la colonne de transfert pour permettre l'ajout des réactifs. Dans notre cas, le premier point d'injection a été utilisé pour ajouter les MPOs et l'autre pour l'ajout de l'oxydant tel que le PFA ou l' H_2O_2 à l'aide de pompes péristaltiques.

Le pilote est exploité en régime continu (eau et gaz), alimenté par un débit d'eau nitrifiée de l'usine de Seine Centre de 8 L.min^{-1} et un débit d'oxygène concentré ozoné ou non de 3 L.min^{-1} . Une solution contenant le mix de micropolluants à une concentration de 2,5 mg.L^{-1} a été introduite en flux continu en entrée de pilote, dans le but d'obtenir avant oxydation une concentration de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour chaque MPO dans l'eau nitrifiée.

Pour les réactions d'oxydation par le PFA ou l' H_2O_2 , une solution concentrée d'oxydant à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ a été préparée dans de l'EUP pour chaque campagne, et cette solution a été directement injectée dans le pilote à différents débits afin d'obtenir des concentrations respectives de 2, 5 et 10 mg.L^{-1} . Pour les faibles doses de PFA, la concentration initiale était divisée par dix pour permettre de maintenir des débits aussi forts que pour les fortes concentrations.

Pour chaque dose d'oxydant testée, le prélèvement a été effectué après 20 min afin de garantir un contact suffisant entre l'oxydant et les MPOs. Ceci est nécessaire car le temps de séjour hydraulique des MPOs dans le réacteur est de 11,4 min, soit 5,7 min par colonne. Après cette période de 20 min, des échantillons ont été prélevés pour les analyses ultérieures, qui comprennent des paramètres globaux (physico-chimiques) de l'eau, l'abattement des MPOs, les bromates, le screening non ciblé par HRMS, et l' UV_{254} . Après ces prélèvements, la lampe UV a été allumée pendant 5 min afin de mettre en œuvre les POA basés sur la photolyse UV (UV-C/PFA, UV-C/ H_2O_2 ou UV-C/ozone/PFA), et des nouveaux échantillons ont été prélevés pour les mêmes analyses après ces 5 min de réaction.

Pour chaque condition, un prélèvement a été effectué entre les deux colonnes ainsi qu'à la sortie du pilote afin de déterminer la concentration résiduelle des oxydants (le PFA et l' H_2O_2 , mesurés par la méthode à la DPD, et l'ozone, mesuré par la méthode au carmin d'indigo).



Figure 8 : Pilote d'ozonation avec la glacière utilisée (à gauche en noir) pour l'ajout des réactifs.

Résultats

Dans un premier temps, des expériences ont été réalisées en batch et en conditions contrôlées à l'échelle laboratoire.

Cinq doses de PFA ont été utilisées pour l'oxydation par le PFA seul (1, 2, 5, 10 and 100 mg.L⁻¹), et cette expérience a été réalisée à 3 dates différentes. Les écarts-types des rendements d'élimination ont varié entre 0,01 et 30% (variabilités les plus élevées pour amoxicilline, tetracycline, furosémide, lidocaïne, sulfaméthoxazole, citalopram et naproxen), variabilité pouvant être attribuée aux variations de la qualité de la matrice de l'ERU (e.g., MES, COD, UV₂₅₄ ou encore présence de métaux). Les rendements les plus faibles ont été observés à la première des 3 expériences, pour l'ERU ayant les valeurs de COD et UV₂₅₄ les plus élevées, malgré des résultats précédents indiquant le faible rôle de la matière organique dans les baisses de rendements mesurés en laboratoire.

En couplage avec la photolyse UV (UV-C/PFA) ou l'ozone (ozone/PFA), les rendements d'élimination ont été sensiblement augmentés, par la formation d'espèces réactives (e.g. radicaux OH• et peroxydes). Les radicaux peroxydes sont sélectifs et moins réactifs que les radicaux OH•, généralement réactifs avec une large gamme de composés pharmaceutiques.

Afin de mieux identifier les tendances à l'oeuvre dans l'élimination des 30 composés pharmaceutiques par ces différents procédés, une analyse multivariée par analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée. Les 3 premières composantes ont expliqué 91,2% de la variabilité totale. Sur la base de ces résultats, les 30 molécules ont été classées dans quatre groupes : la première composante principale (PC1) était représentative de la réactivité générale des MPOs avec l'ensemble des procédés, avec des rendements d'élimination plus élevés pour le groupe 1, des rendements moyens pour les groupes 2 et 3, et des rendements faibles pour le groupe 4. La PC2 indiquait la réactivité spécifique de deux molécules du groupe 1 (amoxicilline et sulfadiazine) pour lequel des rendements élevés ont été obtenus avec de faibles concentrations de PFA (1 and 2 mg.L⁻¹). La PC3 était liée au groupe 3, montrant la réactivité spécifique des molécules de ce groupe avec le couplage ozone/PFA.

Le groupe 1 inclue 9 molécules (ranitidine, clindamycine, cephalexine, amoxicilline, tetracycline, ciprofloxacine, roxithromycine, sulfadiazine et furosémide) avec les plus fortes réactivités avec les procédés PFA, UV-C/PFA et ozone/PFA, et une réactivité intermédiaire avec l'ozone (qui pourrait être liée aux fortes concentrations en MES). La plupart des molécules de ce groupe sont quasiment totalement éliminées à une dose de PFA de 5 mg.L⁻¹, en lien avec la présence de groupements riches en électrons, de groupes thioethers et/ou d'amines tertiaires (partie 1). La sulfadiazine a montré une réactivité particulière : globalement faible avec les couplages étudiés, mais la plus forte réactivité avec le PFA seul (comme indiqué par sa forte contribution à la composante PC2). Cette réactivité peut être attribuée au groupement aniline, pouvant subir une addition d'oxygène ou une hydroxylation (Nabintu Kajoka et al., 2023). Les différences de réactivité observées pour certaines molécules (ex. roxithromycine) avec les procédés couplés (UV-C/PFA et ozone/PFA) peuvent être attribuées à des réactivités variables avec les différentes espèces réactives produites (p.ex. radicaux peroxydes) et à la décomposition du PFA.

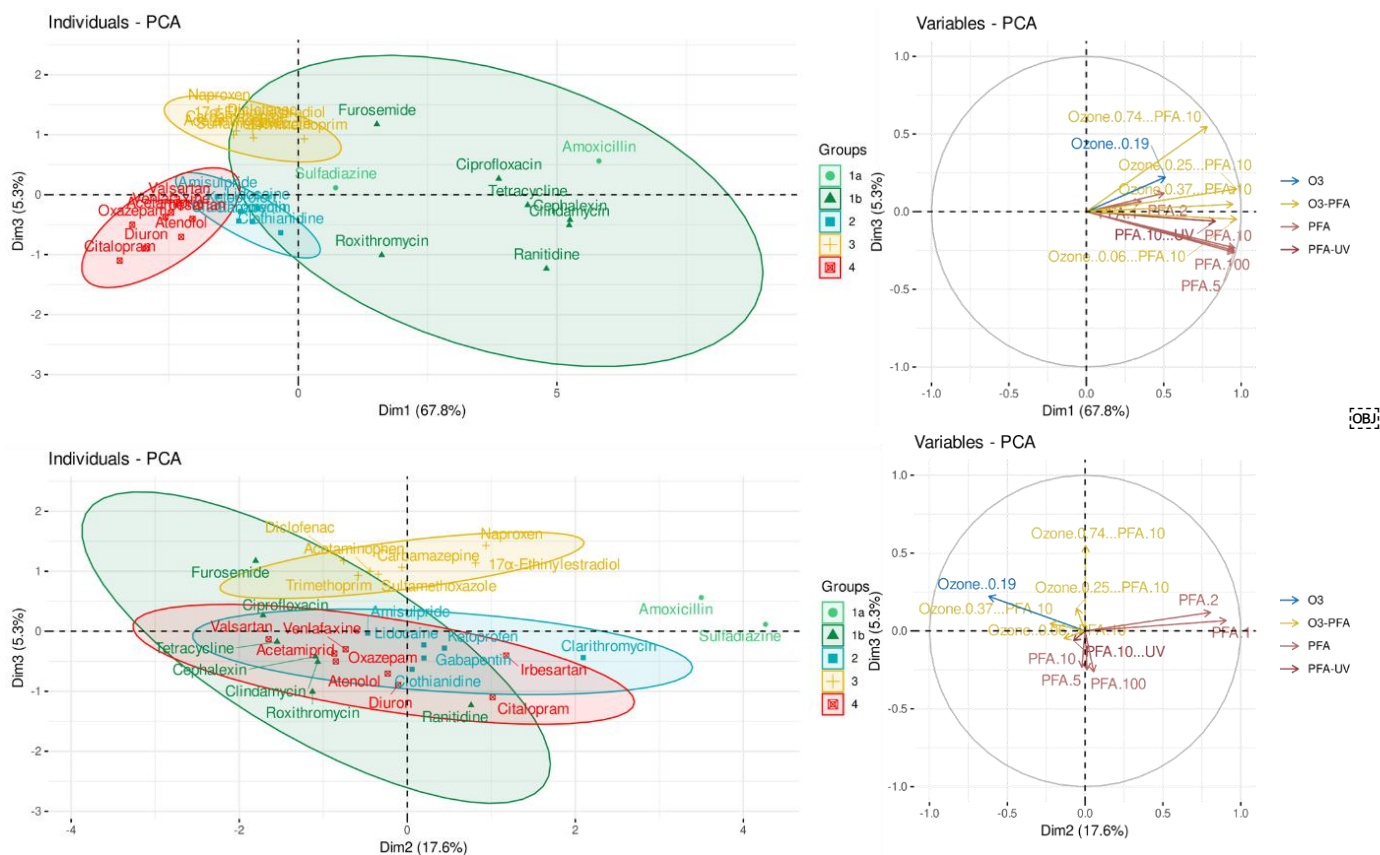


Figure 9 : Analyse en composantes principales (ACP) des 30 molécules pharmaceutiques oxydées à l'échelle laboratoire par différents procédés d'oxydation. Graphique des individus (chacune des molécules) (gauche) et des variables (chacun des procédés) (droite).

Le groupe 2 inclue 6 molécules (clothianidine, lidocaïne, clarithromycine, gabapentine, kétoprofène et amisulpride) de réactivité intermédiaire à faible avec le PFA, l'ozone et l'ozone/PFA, en accord avec les réactivités observées avec l'ozone dans la littérature. Les rendements d'élimination de la lidocaïne étaient plus faibles qu'attendus de par sa constante cinétique élevée (partie 1), probablement du fait de la présence des constituants de l'ERU (ex. métaux). De manière similaire, la clothianidine a montré une dégradation faible, malgré la présence d'un groupement thioether dans sa structure. La dégradation des molécules de ce groupe a été légèrement améliorée par les couplages ozone/PFA et UV-C/PFA, en accord avec les constantes cinétiques élevées de ces molécules avec les radicaux hydroxyles rapportées dans la littérature ($k_{OH} > 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le groupe 3 inclue 7 molécules (naproxène, 17 α -éthynylestradiol, diclofénac, triméthoprime, carbamazépine, paracétamol et sulfaméthoxazole). Les molécules de ce groupe n'étaient pas réactives avec le PFA (sauf le triméthoprime et le sulfaméthoxazole, montrant une augmentation de réactivité avec la dose de PFA), en accord avec les cinétiques déjà obtenues (partie 1). Elles ont cependant montré une forte réactivité avec l'ozone ($k_{O_3} > 6.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), toutefois plus faible que les éliminations rapportées dans la littérature, ce qui peut s'expliquer par des différences dans les matrices d'ERU. La réactivité de ces molécules était

intermédiaire avec l'UV-C/PFA (et plus élevée pour le diclofénac, avec une contribution forte de la photolyse UV directe).

Le groupe 4 inclue 8 molécules (diuron, valsartan, irbesartan, atenolol, acetamipride, venlafaxine, oxazepam et citalopram), non réactives avec le PFA (excepté l'aténolol avec une élimination ~15% à une dose élevée de PFA - 100 mg.L⁻¹). Ces molécules ont également une faible réactivité avec l'ozone ($k_{O_3} < 40 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$, sauf pour l'aténolol et la venlafaxine), et une réactivité faible voire nulle avec l'UV-C/PFA et l'ozone/PFA, même à des doses élevées, et ce malgré leur potentielle réactivité avec les radicaux OH[•] ($k_{OH\cdot} > 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$). En couplant l'ozone (0.7 gO₃/gDOC) avec l'H₂O₂ (5 et 10 mg.L⁻¹), les rendements d'élimination du valsartan, de l'aténolol, et de la venlafaxine ont atteint ~80%.

L'augmentation de la dose d'ozone appliquée paraît donc peu utile pour l'élimination de ces molécules. Il est possible que les radicaux OH[•] produits soient consommés par la matière organique des ERU et ne soient donc plus en quantité suffisante pour éliminer ces molécules.

Des relations de type Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) ont été recherchées pour essayer d'expliquer l'élimination des différentes molécules étudiées, et identifier les descripteurs moléculaires qui pourraient expliquer les différents groupes de réactivité observés. 208 descripteurs moléculaires ont été calculés à partir des structures SMILES des 30 composés (bibliothèque RDKit sous Python - <https://www.rdkit.org>). Une nouvelle ACP a été réalisée avec les rendements d'élimination et ces descripteurs moléculaires, mais les quatre groupes précédents n'ont pas pu être clairement discriminés sur la base de ces descripteurs. Les molécules les plus récalcitrantes (groupe 4) ont cependant montré des valeurs de logP plus élevées, paramètre indiquant la polarité des molécules, et les molécules les plus réactives (groupe 1) des valeurs de logP plus faibles (Figure 10). Le PFA et les autres procédés étudiés semblent donc éliminer préférentiellement les molécules les plus polaires, hydrophiles (et de poids moléculaire plus faible).

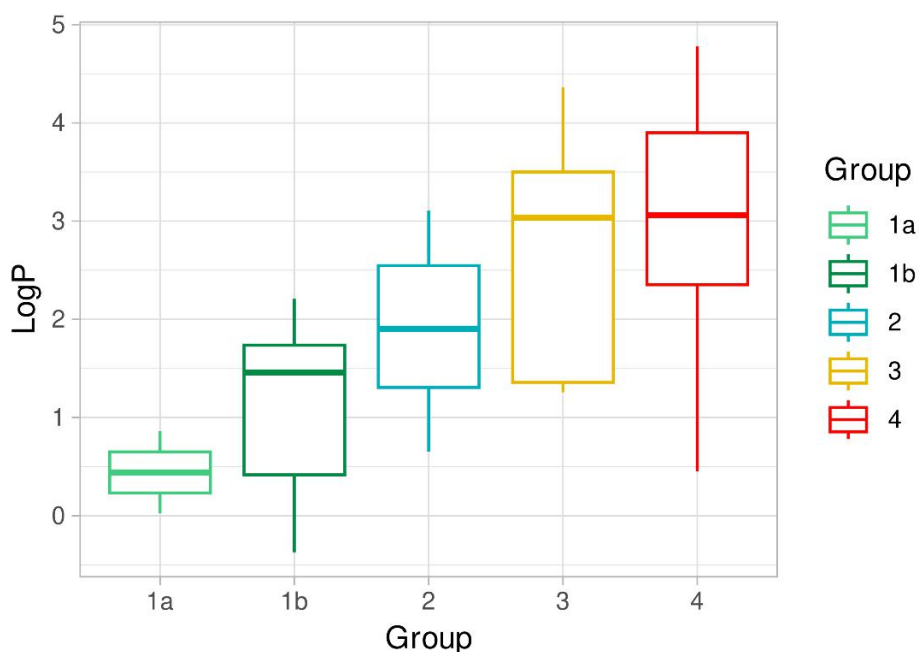


Figure 10 : Valeurs de LogP calculées pour chaque groupe de molécules pharmaceutiques.

A l'échelle pilote et en mode continu, la variabilité des résultats obtenus sur 3 expériences était plus importante qu'à l'échelle laboratoire du fait de la variabilité de la matrice entre les différentes dates mais aussi durant une expérience elle-même. Les rendements d'élimination obtenus à l'échelle pilote étaient globalement plus importants que ceux obtenus à l'échelle laboratoire (à dose de PFA identique), passant en moyenne de 25% à 44% pour le PFA et 54% pour l'UV-C/PFA. Cette augmentation a été constatée pour la plupart des molécules individuellement, excepté le triméthoprim et la gabapentine. A l'inverse, certains composés peu ou pas dégradés par le PFA en batch ont montré des rendements >60% sur le pilote (paracétamol, diclofénac, sulfaméthoxazole, valsartan et naproxène). L'augmentation des rendements a aussi été constatée pour les procédés ozone/PFA et ozone/UV-C/PFA. Cette augmentation peut être attribuée à la qualité de la matrice différente de l'ERU de Seine Centre comparé à l'effluent d'ERU de Seine Valenton utilisé en laboratoire, dont la valeur de la plupart des paramètres globaux (COD, UV₂₅₄, MES) était presque le double. De plus, les coagulants employés sur l'usine de Seine Centre contiennent des métaux de transition qui peuvent favoriser la formation d'espèces réactives supplémentaires (ex. radicaux). Une autre raison peut être la différence de cinétiques réactionnelles entre les réacteurs batch parfaitement agités et les réacteurs de type piston en mode continu, donc du fait d'un meilleur transfert de masse à l'échelle pilote.

Les résultats ont à nouveau été analysés par ACP en reprenant les groupes obtenus à l'échelle laboratoire pour en étudier l'évolution à l'échelle pilote. La répartition des molécules au sein de chaque groupe était globalement la même, mais la réactivité de certains groupes était différente. Le groupe 1 était à nouveau le groupe le plus réactif avec l'ensemble des procédés étudiés (sauf avec l'UV-C, réactivité intermédiaire) et le groupe 2 était globalement de réactivité intermédiaire (mais avec une influence claire de la dose d'ozone et de la photolyse UV-C). Le groupe 4 était à nouveau le groupe de plus faible réactivité avec l'ensemble des procédés (même à fortes doses), mais certaines molécules de ce groupe (irbesartan et valsartan) ont vu leur élimination sensiblement augmentée, du fait de leur réactivité spécifique avec les procédés ozone/PFA et UV-C/ozone/PFA (donc améliorée à l'échelle pilote). De manière plus contrastée, toutes les molécules du groupe 3 (sauf l'éthinylestradiol) ont vu leur élimination grandement augmentée, atteignant des rendements similaires à ceux du groupe 1, en partie du fait du plus grand nombre de procédés et de conditions étudiées (notamment les doses d'ozone, les molécules du groupe 3 étant particulièrement réactives avec l'ozone), mais aussi probablement à cause d'une plus grande sensibilité à la différence de matrice (influence des métaux et des espèces réactives supplémentaires). Les plus notables sont le paracétamol et le diclofénac, avec des rendements sur le pilote de près de 100% même aux plus faibles concentrations de PFA, alors que leurs constantes cinétiques de dégradation en solution pure étaient faibles (Nabintu Kajoka et al., 2023).

Des comparaisons entre les procédés UV-C/PFA et UV-C/H₂O₂ d'une part, et d'autre part entre ozone/PFA, ozone/UV-C/PFA et ozone/H₂O₂ ont été effectuées pour discerner les contributions spécifiques de certaines espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles et pour déterminer les éventuelles synergies entre les procédés. L'utilisation de l'UV-C/PFA permet d'améliorer les rendements par rapport au PFA seul, tandis que peu de synergies apparaissent pour le procédé ozone/UV-C/PFA. le procédé ozone/PFA apparaît bénéfique par rapport au PFA seul, mais uniquement aux doses faibles d'ozone (0,29 gO₃/gCOD).

Plusieurs produits de dégradation ont été quantifiés (de l'amisulpride, de la venlafaxine, du furosémide, du paracétamol, de la carbamazépine ou encore du sulfaméthoxazole). La

formation de N-oxydes (à partir de l'amisulpride et de la venlafaxine) a été confirmée avec le PFA, et observée également avec les différents procédés couplés. Globalement, les concentrations des sous-produits étaient plus élevées à l'échelle pilote qu'à l'échelle laboratoire, du fait de la plus grande dégradation des produits parents. Les concentrations étaient cependant très faibles (10-100 ng.L⁻¹) et proches des concentrations déjà présentes dans l'eau nitrifiée d'ERU.

Conclusions et perspectives

Cette partie a mis en évidence la grande disparité de réactivité des molécules pharmaceutiques avec les différents procédés étudiés, du fait des mécanismes réactionnels propres à chaque procédé et des groupements fonctionnels présents dans chaque molécule. La modélisation de type QSAR a permis de mettre en évidence que les molécules les plus hydrophiles étaient les plus réactives avec le PFA et les procédés couplés, tandis que les molécules les plus larges et présentant plus de cycles aromatiques étaient plus résistantes à l'oxydation.

Les composés les plus réactifs sont bien éliminés même à faible dose de PFA, tandis que les composés moins réactifs voient leur élimination améliorée par la production d'espèces réactives dans les procédés d'oxydation avancée (radicaux hydroxyles et peroxydes). A l'échelle pilote, les rendements obtenus sont supérieurs. Aux concentrations généralement utilisées avec le procédé peroxyde ozone/H₂O₂ (9 mg.L⁻¹ H₂O₂ et 3 mg.L⁻¹ ozone, (Bourgin et al., 2017)), l'UV-C/PFA apparaît plus efficace que l'ozone/PFA et se démarque donc comme le procédé le plus intéressant. L'ozone/PFA permet d'obtenir de meilleurs rendements que l'ozone seul ou l'ozone/H₂O₂. Aucun des procédés étudiés n'atteint cependant un rendement d'élimination moyen de 80% pour les sept molécules présentes dans la liste EU (carbamazépine, diclofenac, amisulpride, venlafaxine, clarithromycine, citalopram et irbesartan). Même aux plus fortes doses, le rendement moyen atteint était d'environ 40 à 66%.

Malgré des rendements d'élimination plus élevés avec les POA comparé au PFA seul, la dégradation des molécules pharmaceutiques n'a pas mené à des concentrations plus élevées en produits de transformation. Les sous-produits tels que les bromates ou les nitrosamines n'ont pas été quantifiés durant les expériences (limites de quantification respectivement égales à 300 µg.L⁻¹ pour les bromates et 5 µg.L⁻¹ pour les N-nitrosamines). Des analyses non-ciblées par HRMS ont été réalisées et pourront éventuellement permettre d'identifier des produits de transformation supplémentaires, permettant d'affiner les mécanismes de dégradation et les groupements réactifs.

Conclusion générale

Ce travail de recherche, mené à l'échelle du laboratoire et du pilote industriel, s'est consacré à l'élimination des micropolluants organiques (MPOs) pharmaceutiques dans les ERU par l'acide performique (PFA) et différents autres procédés d'oxydation, dans le but d'évaluer la capacité du PFA à éliminer les MPOs et d'optimiser la présence résiduelle de H_2O_2 . L'objectif était d'évaluer si, au-delà de sa fonction première de désinfection, le PFA pouvait également éliminer les MPOs pharmaceutiques présents dans eaux usées traitées. En cas de faible efficacité du PFA dans cette élimination, la mise en place de procédés d'oxydation avancée (POA) basés sur le couplage entre le PFA, la photolyse UV-C et/ou l'ozone a été envisagée pour générer des espèces réactives capables d'améliorer l'élimination des MPOs et ainsi déterminer les conditions optimales de couplage. Cette approche revêt une importance particulière car la solution de PFA contient en quantité équimassique du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), dont la concentration importante n'est finalement pas mise à profit. C'est pourquoi, quelle que soit l'efficacité du PFA, l'objectif secondaire a été d'évaluer dans quelle mesure et comment la concentration résiduelle d' H_2O_2 pouvait être utilisée en oxydation avancée.

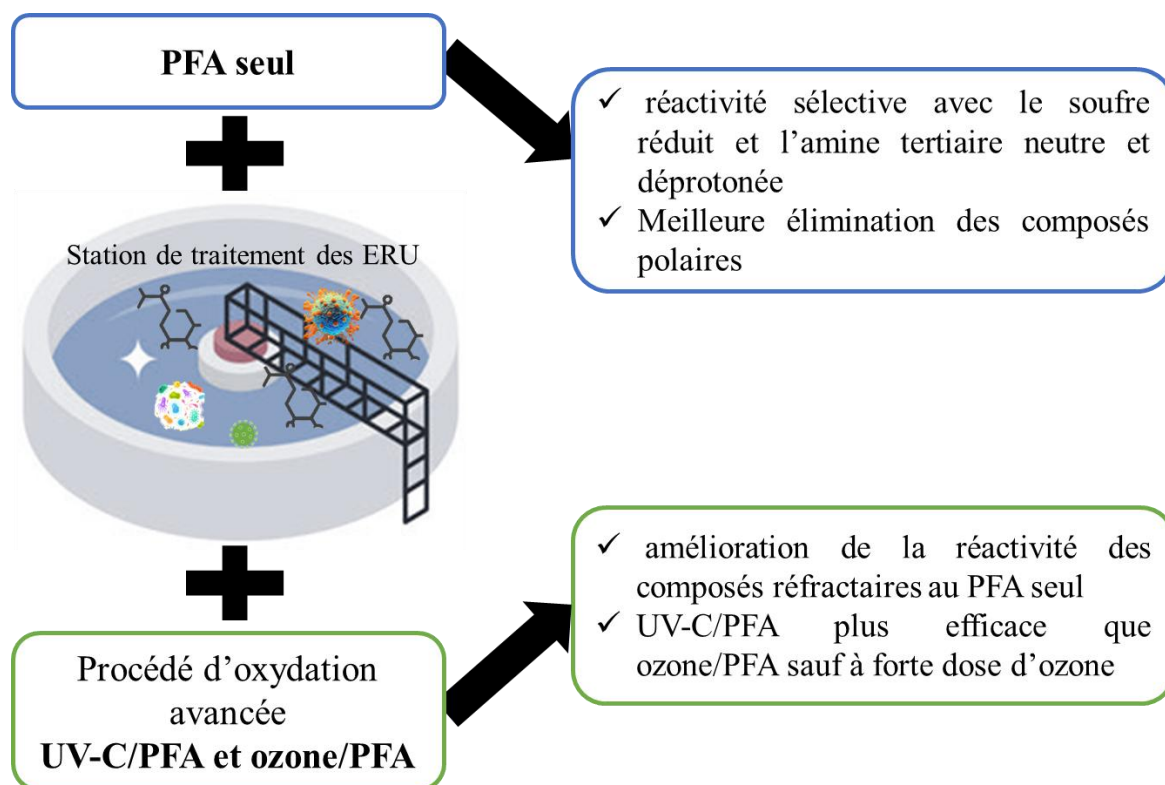


Figure 11 : Synthèse de la mise en place des procédés d'oxydation (avancée) utilisant le PFA pour l'élimination des micropolluants pharmaceutiques dans les eaux résiduaires urbaines.

Dans un premier temps, diverses expérimentations ont été menées en laboratoire pour étudier la réactivité marquée mais très sélective de l'acide performique envers certains composés organiques contenant du soufre réduit ou les amines tertiaires déprotonées, le mécanisme d'oxydation principal étant le transfert d'un atome d'oxygène. Dans les eaux résiduaires urbaines, l'acide performique est relativement réactif avec les micropolluants pharmaceutiques étudiés et leur élimination dépend fortement des différents constituants présents dans les

effluents, certains pouvant activer le PFA et engendrer des espèces réactives capables de réduire un nombre plus important de micropolluants pharmaceutiques, mais à l'inverse pouvant aussi plus dégrader le PFA et donc diminuer les rendements d'élimination.

L'activation par la photolyse UV-C ou l'ozone permet une augmentation significative des rendements d'élimination des micropolluants pharmaceutiques, en particulier des plus résistants au PFA. Les expériences ont mis en évidence la formation d'espèces radicalaires (radicaux hydroxyles et peroxydes) mais aussi d'oxygène singulet lors de ces couplages, mais une absence de radicaux lors de la dégradation du PFA seul.

Le mécanisme principal d'oxydation par l'UV-C/PFA comme par le PFA est le transfert d'atome(s) d'oxygène, mais des produits de transformations de masse molaire plus faible ont été observés avec l'UV-C/PFA, suggérant un potentiel de minéralisation plus élevé par rapport au PFA seul.

Les résultats de cette thèse mettent donc en évidence que le PFA ou l'UV-C/PFA sont des procédés de traitement avancé techniquement viables sur une STEU permettant d'assurer aussi bien une élimination des microorganismes pathogènes (désinfection) mais aussi des MPOs (décontamination).

Les résultats sur une trentaine de molécules étudiées à l'échelle laboratoire ont montré qu'aux ratios optimums entre H₂O₂ et ozone, l'UV-C/PFA est plus efficace que l'ozone/PFA (pour la même dose de H₂O₂) pour une majorité des composés pharmaceutiques étudiés. Cependant, l'augmentation de la dose d'ozone appliquée conduit tout de même à une augmentation de l'abattement moyen des MPOs.

La modélisation QSAR a démontré que le PFA élimine davantage les composés de plus faibles masse moléculaire et plus hydrophiles. Cette observation est intéressante, car la plupart des procédés utilisés pour le traitement avancé des ERU montrent en général une moins bonne efficacité dans l'élimination des composés plus polaires. L'analyse en composantes principales (ACP) a également permis de mettre en évidence à l'échelle laboratoire et pilote, dans l'ERU, la forte réactivité sélective des radicaux peroxydes (HCOO• and HCOOO•) avec les sartans (antihypertenseurs).

À l'échelle pilote, en comparaison avec les résultats obtenus en laboratoire, on constate une augmentation de l'abattement global moyen et individuel pour la majorité des MPOs étudiés. Cette amélioration est attribuable en partie à la qualité de la matrice. La présence de faibles concentrations de fer(II), provenant du traitement primaire (étape de coagulation), a potentiellement activé le PFA, générant ainsi des espèces radicalaires qui ont contribué à l'élimination de certains MPOs réfractaires au PFA seul. D'autre part, ces différences peuvent être associées à l'amélioration des taux de conversion dans les tests en réacteur piston (échelle pilote), par rapport aux expériences de laboratoire menées en réacteurs batch. Cela peut également être dû à la configuration du procédé UV-C/PFA à l'échelle pilote (semi-industrielle), où la photolyse était réalisée en fin de réaction (activée en début de réaction à l'échelle du laboratoire), ce qui peut entraîner une production importante de radicaux OH• en raison de la concentration élevée de H₂O₂ par rapport à la concentration du PFA et une potentielle faible concentration de l'ion formiate. Dans ces conditions également, l'UV-C/PFA semble plus efficace que l'ozone/PFA. Par ailleurs, l'UV-C/PFA est plus efficace que l'UV-C/H₂O₂ pour des doses de H₂O₂ inférieure à 10 mg.L⁻¹. Pour la seule dose d'ozone testée, l'ozone/PFA est également plus efficace que l'ozone/H₂O₂. Le couplage UV-C/ozone/PFA permet une légère amélioration de l'abattement moyen jusqu'à une dose transférée de 0,14

gO₃/gCOD. Au-delà de cette dose, il n'y a aucune augmentation substantielle de la performance, bien que davantage d'énergie soit nécessaire pour traiter l'eau.

Ces résultats soulignent que la combinaison de différentes opérations unitaires pour augmenter la production de radicaux OH• ne conduit pas systématiquement à une amélioration de l'efficacité d'élimination de MPOs. Les synergies ne se produisent que dans des conditions spécifiques qui ne correspondent pas nécessairement aux concentrations maximales des réactifs. Il est important de noter que la génération excessive de radicaux OH• peut ne pas être bénéfique, car ils peuvent interagir entre eux ou avec d'autres radicaux sans nécessairement réagir avec les MPOs.

A l'échelle pilote (conditions proches d'une installation réelle de traitement des ERU), le PFA seul permet d'éliminer les 28 MPOs étudiés avec un abattement moyen variant entre 10 et 55% selon la dose appliquée (0,2 à 10 mg.L⁻¹). La concentration optimale de 10 mg.L⁻¹ a permis d'atteindre 55% en l'absence (PFA seul) et 63% en présence de la photolyse UV-C (UV-C/PFA), un abattement demeurant toutefois faible par rapport à l'objectif visé par la réglementation suisse (80% d'élimination pour une liste de 12 molécules indicatrices) et qui pourrait potentiellement être appliquée en France dans les prochaines années. Pour les sept molécules étudiées ici et figurant dans la liste suisse, ces procédés à l'échelle industrielle ont permis d'atteindre environ 40% d'abattement avec le PFA et l'UV-C/PFA à 10 mg.L⁻¹ de PFA. Avec la promulgation d'une loi en France exigeant une réduction de la pollution chimique des ERU et un abattement d'au moins 80% pour la même liste indicatrice, et sachant que les autorités sanitaires limitent à ce jour la dose de PFA applicable à 2 mg.L⁻¹, cette dose permettrait d'obtenir une élimination globale d'environ 45% pour l'ensemble des MPOs étudiés avec le PFA et l'UV-C/PFA, mais seulement 2% d'élimination par le PFA seul pour les sept molécules indicatrices de la liste suisse et environ 20% d'élimination avec l'UV-C/PFA (avec une variabilité de ~20% pour chaque procédé).

Dans l'ensemble, la formation de produits de transformation était faible et aucun des procédés testés ne semblait favoriser la production accrue de ces produits de transformation. Les 10 produits de transformation suivis ne reflètent cependant pas nécessairement l'évolution globale de l'échantillon après oxydation par le PFA ou ses POA. Une approche plus complète d'analyse non ciblée par HRMS peut donc être complémentaire pour examiner l'évolution globale de l'échantillon traité. Les résultats préliminaires issus d'analyses non ciblées réalisées sur les échantillons à l'échelle laboratoire ont révélé que de nombreux autres produits de transformation sont formés par les deux procédés d'oxydation avancée (UV-C/PFA et ozone/PFA) en comparaison de l'oxydation par le PFA seul n'en produisant qu'une quantité limitée. L'identité de ces produits de transformation reste toutefois à déterminer.

La formation de ces nombreux produits de transformation soulève la problématique d'une éventuelle évolution écotoxicologique de l'échantillon, ce qui nécessite également une étude approfondie. Par exemple, les N-oxydes sont connus pour leur persistance et leur caractère non biodégradable (Bourgin et al., 2018; Liu et al., 2022), et certains N-oxydes aromatiques sont reconnues pour induire une génotoxicité et être potentiellement cancérigènes (Chen and Zhang, 2013; Zou et al., 2009). Ainsi des analyses de toxicité des échantillons oxydés (en particulier avec les POA) seraient également à envisager afin de mieux maîtriser la mise en place d'un traitement avancé d'oxydation basé sur le PFA.

Liste des publications et communications

Publications

- Christelle Nabintu Kajoka, Johnny Gasperi, Stephan Brosillon, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux, 2023. **Reactivity of performic acid with organic and inorganic compounds: from oxidation kinetic to reaction pathways**, ES&T water, DOI: 10.1021/acsestwater.3c00279.
- Christelle Nabintu Kajoka, Stephan Brosillon, Corine Reibel, Yacine Khadija Diop, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Marcos Oliveira, Johnny Gasperi, Julien Le Roux., 2023. **Removal of pharmaceuticals through UV/Performic Acid advanced oxidation: kinetics, and identification of reactive species**, article en préparation pour soumission dans Chemical Engineering Journal.

Communications

Internationales

- Christelle Nabintu Kajoka, Stephan Brosillon, Johnny Gasperi, Yacine Khadija Diop, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Unveiling the Potential of Performic Acid and UV Combination for Enhanced Elimination of pharmaceutical Micropollutants. Gordon Research Conference 2023, Jul 2023, Boston, USA.** (Poster)
- Christelle Nabintu Kajoka, Stephan Brosillon, Johnny Gasperi, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Investigating the Reactivity of Performic Acid with Pharmaceutical Micropollutants: A Comprehensive Study of Oxidation Kinetics and Reaction Pathways. Gordon Research Seminar 2023, Jul 2023, Boston, USA.** (Poster)
- Christelle Nabintu Kajoka, Stephan Brosillon, Johnny Gasperi, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Organic Micropollutants Removal through Performic Acid-UV Photolysis: kinetics and wastewater matrix influence. 26th International Ozone Association Conference 2023, Jul 2023, Milan, Italy.** (Communication orale)
- Christelle Nabintu Kajoka, Johnny Gasperi, Stephan Brosillon, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Reactivity of performic acid with organic**

micropollutants and model compounds. 12th Micropol & Ecohazard Conference 2022, Jun 2022, Santiago de Compostela, Spain. (Communication orale)

- Christelle Nabintu Kajoka, Julien Le Roux, Stephan Brosillon, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Johnny Gasperi. **Réactivité de composés organiques et inorganiques avec l'acide performique. 14ème congrès international du GRUTTEE, Mar 2022, Toulouse, France.** (Communication orale)

Nationales

- Christelle Nabintu Kajoka, Maolida Nihemaiti, Nina Huynh, Johnny Gasperi, Stephan Brosillon, Marcos Oliveira, Vincent Rocher, Ghassan Chebbo, Julien Le Roux. **Désinfection des eaux usées traitées par l'acide performique et sa réactivité avec les composés organiques. Journées Information Eaux (JIE), Oct 2022, Poitiers, France.** (Communication orale)

Bibliographie

- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., McArdell, C.S., 2018. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Res.* 129, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>
- Bourgin, M., Borowska, E., Helbing, J., Hollender, J., Kaiser, H.-P., Kienle, C., McArdell, C.S., Simon, E., von Gunten, U., 2017. Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O₃/H₂O₂: Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water. *Water Res.* 122, 234–245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.018>
- Campo, N., De Flora, C., Maffettone, R., Manoli, K., Sarathy, S., Santoro, D., Gonzalez-Olmos, R., Auset, M., 2020. Inactivation kinetics of antibiotic resistant *Escherichia coli* in secondary wastewater effluents by peracetic and performic acids. *Water Res.* 169, 115227. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115227>
- Chen, Y., Zhang, H., 2013. Complexation Facilitated Reduction of Aromatic *N*-Oxides by Aqueous Fe^{II}-Tiron Complex: Reaction Kinetics and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11023–11031. <https://doi.org/10.1021/es402655a>
- Gagnon, C., Lajeunesse, A., Cejka, P., Gagné, F., Hausler, R., 2008. Degradation of Selected Acidic and Neutral Pharmaceutical Products in a Primary-Treated Wastewater by Disinfection Processes. *Ozone Sci. Eng.* 30, 387–392. <https://doi.org/10.1080/01919510802336731>
- Gehr, R., Chen, D., Moreau, M., 2009. Performic acid (PFA): tests on an advanced primary effluent show promising disinfection performance. *Water Sci. Technol.* 59, 89–96. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.761>
- Guzzella, L., Monarca, S., Zani, C., Feretti, D., Zerbini, I., Buschini, A., Poli, P., Rossi, C., Richardson, S.D., 2004. In vitro potential genotoxic effects of surface drinking water treated with chlorine and alternative disinfectants. *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 564, 179–193. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2004.08.006>
- Huynh, N., 2022. Caractérisation des eaux résiduaires urbaines par spectrométrie de masse haute résolution : influence de la stratégie analytique, limitations et perspectives. Université Paris-Est Créteil.
- Karpova, T., Pekonen, P., Gramstad, R., Öjstedt, U., Laborda, S., Heinonen-Tanski, H., Chávez, A., Jiménez, B., 2013. Performic acid for advanced wastewater disinfection. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 68, 2090–2096. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.468>
- Kharel, S., Stapf, M., Miehe, U., Ekblad, M., Cimbritz, M., Falås, P., Nilsson, J., Sehlén, R., Bester, K., 2020. Ozone dose dependent formation and removal of ozonation products of pharmaceuticals in pilot and full-scale municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 731, 139064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139064>
- Kitis, M., 2004. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. *Environ. Int.* 30, 47–55. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00147-8)
- Liu, X., Yang, Z., Zhu, W., Yang, Y., Li, H., 2022. Prediction of pharmaceutical and personal care products elimination during heterogeneous catalytic ozonation via chemical kinetic model. *J. Environ. Manage.* 319, 115662. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115662>
- Luukkonen, T., Heyninck, T., Rämö, J., Lassi, U., 2015. Comparison of organic peracids in wastewater treatment: Disinfection, oxidation and corrosion. *Water Res.* 85, 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.037>
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Sci. Total Environ.* 461–462, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- Nabintu Kajoka, C., Gasperi, J., Brosillon, S., Caupos, E., Mebold, E., Oliveira, M., Rocher, V., Chebbo, G., Le Roux, J., 2023. Reactivity of Performic Acid with Organic and Inorganic

- Compounds: From Oxidation Kinetics to Reaction Pathways. ACS EST Water. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00279>
- Nihemaiti, M., Huynh, N., Mailler, R., Mèche-Ananit, P., Rocher, V., Barhdadi, R., Moilleron, R., Le Roux, J., 2022. High-Resolution Mass Spectrometry Screening of Wastewater Effluent for Micropollutants and Their Transformation Products during Disinfection with Performic Acid. ACS EST Water 2, 1225–1233. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.2c00075>
- Office fédéral de l'environnement, Division Eaux, 2014. Rapport explicatif concernant la 662 modification de l'ordonnance sur la protection des eaux.
- Ragazzo, P., Chiucchini, N., Piccolo, V., Spadolini, M., Carrer, S., Zanon, F., Gehr, R., 2020. Wastewater disinfection: long-term laboratory and full-scale studies on performic acid in comparison with peracetic acid and chlorine. Water Res. 184, 116169. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116169>
- Rocher, V., Azimi, S. (Eds.), 2021. Effectiveness of Disinfecting Wastewater Treatment Plant Discharges: Case of chemical disinfection using performic acid. IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781789062106>
- Santacesaria, E., Russo, V., Tesser, R., Turco, R., Di Serio, M., 2017. Kinetics of Performic Acid Synthesis and Decomposition. Ind. Eng. Chem. Res. 56, 12940–12952. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00593>
- von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing.
- Zhang, B., Shan, C., Wang, S., Fang, Z., Pan, B., 2021. Unveiling the transformation of dissolved organic matter during ozonation of municipal secondary effluent based on FT-ICR-MS and spectral analysis. Water Res. 188, 116484. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116484>
- Zhang, C., Brown, P.J.B., Hu, Z., 2018. Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid. Sci. Total Environ. 621, 948–959. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.195>
- Zou, J., Chen, Q., Tang, S., Jin, X., Chen, K., Zhang, T., Xiao, X., 2009. Olaquinox-induced genotoxicity and oxidative DNA damage in human hepatoma G2 (HepG2) cells. Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen. 676, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2009.03.001>